

- 19 European Patent Office
- 12 European Patent Application
- 11 Publication number: 0 519 485 A1
- 21 Application number: 92110353.7
- 22 Application date: 6/19/92
- 43 Publication date of the application: 12/23/92 Patent Office Journal 92/52
- 51 Int. Cl.⁵: C06C 5/06, C06B 43/00
- 84 Specified contracting states:
DE ES FR GB IT NL PT SE
- 30 Priority: 6/21/91 DE 4120599
- 71 Applicant:
Dynamit Nobel Aktiengesellschaft [Dynamit Nobel Corporation]
Postfach 12 61 [P.O. Box 12 61]
W-5210 Troisdorf (DE)
- 72 Inventor:
Redecker, Klaus, Dr.
Burgfarrnbacher Strasse 34
W-8500 Nürnberg (DE)
Inventor:
Weuter, Waldemar, Dr.
Dambacher Weg 8
W-8500 Nürnberg (DE)
- 54 Propellant for gas generators
- 57 A propellant for gas generators, particularly for life-saving systems, contains one or more tetrazol derivative(s) or one or more compounds from among the groups A) cyanic acid derivatives and their salts, B) triazine and triazine derivatives, C) urea, its salts, its derivatives and their salts, where the named compounds may also be present as mixtures, and an oxidation agent from the group of nitrates of ammonium, sodium, potassium, magnesium, calcium, and iron and/or peroxides of zinc, calcium, strontium, or magnesium, where additional gas-producing components, coolants, reducing agents, catalysts and/or porosity-generators may be added

BEST AVAILABLE COPY

Gas generators are becoming increasingly popular in life-saving systems, e.g., in vehicles. The mixture used most commonly worldwide to generate gas contains sodium azide. However, sodium azide is toxic, so that special precautions must be taken during manufacture of the raw material, the gas charge mixture, as well as the processing, quality control, and disposal thereof. This is particularly applicable when motor vehicles are scrapped.

There has been no lack of attempts to utilize other materials instead of sodium azide. For example, DE-A-21 42 578 describes a compressed propellant charge in which tetrazylase is transformed with oxygen carriers for rapid inflation of a hollow object. DE-A-18 06 550 proposes a compressed gas generating propellant charge which supplies cool gases and is based on ammonium nitrate, activated carbon, and an endothermally decomposing or subliming compound. However, this system delivers a large amount of water vapor, which is not advantageous, as water causes substantial temperature increase as a result of its high condensation heat.

DE-A-12 22 418 describes mixtures which generate compressed gas and are based on inorganic perchlorate oxidants, polymeric propellant bonding agents, and a coolant. However, preparations with larger percentages of chlorate or perchlorate produce chlorine components in the reaction gases. EP-A-372 733, for example, describes an unsatisfactory mixture, as the propellant charge for the proposed airbag has an ammonium perchlorate content of about 40%. There are even references to nitrocellulose

and nitroglycerin masses in the literature. Such proposals are not usable in life-saving systems. Because of the development of carbon monoxide, nitrocellulose, nitroglycerin mixtures, and all other carbon-rich, energetic compounds cannot be used.

The propellant charges in DE-A-12 50 318, which contain aminotetrazol, potassium dichromate, calcium resinate, and metallic silicon, also fail to meet current safety standards. The same applies to DE-C-20 04 620, in which the charge which generates the compressed gas contains azotetrazol and/or ditetrazol and chlorates or perchlorates. Although the propellant charges in US-A-3 734 789, which contain 5-aminotetrazol nitrate and polyisoprene binder, burn off quickly, the carbon-rich binder component results in the generations of hazardous concentrations of carbon monoxide.

Thus, the objective of the invention is to provide gas charges, the manufacture and processing and/or handling of which is safe and the reaction products of which are not toxic.

This objective is solved by a propellant for gas generators which, as a nitrogenous compound

a) contains one or more tetrazol derivative(s) of the formula

[formula]

wherein R_1 and R_2 or R_3 may be the same or different, although either R_2 or R_3 is present, and have the following meaning: hydrogen, hydroxy, amino, carboxyl, an alkyl rest with 1 to 10 carbon atoms, an aryl rest, possibly substituted with one or more substitutes, which may be the same or different and are selected from among the amino group, the nitro group, the alkyl rests with 1 to 4 carbon atoms, or an aryl amino rest, wherein the aryl rest may be substituted if necessary, or their sodium, potassium, and guanidinium salts,

or which, as nitrogenous compounds, contain

b) one or more compounds from among the groups

- A) cyanic acid derivatives and their salts,
- B) triazine and triazine derivatives,
- C) urea, its salts, its derivatives, and their salts,

where the compounds specified under a) and b) may also be present as mixtures, and an oxidant from the group of peroxides or from the group of peroxides together with oxidants from the group of nitrates.

The nitrogenous compounds to be used according to the invention are such that they mainly form CO_2 , N_2 , and H_2O in the thermal/chemical reaction that occurs when they are mixed with oxidants, but that they do not form gases containing CO or NO_x concentrations that are hazardous to health. Of particular note is the fact that the use of bonding agents is not absolutely necessary.

Preferably, R_1 represents hydrogen, amino, hydroxyl, carboxyl, a methyl, ethyl, propyl or isopropyl, butyl, isobutyl or tertiary butyl, n-pentyl, n-hexyl, or n-heptyl rest, a methylamino, ethylamino, dimethylamino, n-heptylamino, n-octylamino, or n-decylamino rest, a phenylamino rest, a phenyl, nitrophenyl, or aminophenyl rest.

Preferably, R_2 or R_3 represent hydrogen, a methyl or ethyl rest, a phenyl, nitrophenyl, or aminophenyl rest.

The following tetrazol derivatives are especially preferred:

5-aminotetrazol, sodium-, potassium-, or calcium-5-aminotetrazolate, 1-(4-aminophenyl)-tetrazol, 1-(4-nitrophenyl)-tetrazol, 1-methyl-5-methylaminotetrazol, 1-methyl-tetrazol, 1-phenyl-5-amino-tetrazol, 1-phenyl-5-hydroxy-tetrazol, 1-phenyl-tetrazol, 2-ethyl-5-amino-tetrazol, 2-methyl-5-amino-tetrazol, 2-methyl-5-carboxy-tetrazol, 2-methyl-5-methylamino-tetrazol, 2-methyl-tetrazol, 2-phenyl-tetrazol, 5-(p-tolyl)-tetrazol, 5-diallyl-amino-tetrazol, 5-dimethylamino-tetrazol, 5-ethylamino-tetrazol, 5-hydroxy-tetrazol, 5-methyl-tetrazol, 5-methyl-amino-tetrazol, 5-methyl-amino-tetrazol [sic], 5-n-decylamino-tetrazol, 5-n-heptyl-tetrazol, 5-n-octylamino-tetrazol, 5-phenyltetrazol, 5-phenyl-amino-tetrazol, or bis-(amino-guanidine)azo-tetrazol.

Preferably, sodium cyanate, cyanuric acid, 1-cyanoguanidine, and/or disodium cyanamide are used as cyanic acid derivatives. 1,3,5-triazine, cyanuric acid ester and/or cyanuric acid amide (melamine) are used as triazine derivatives, and biuret, guanidine, nitroguanidine,

guanidine nitrate, aminoguanidine, aminoguanidine nitrate, triaminoguanidine nitrate, aminoguanidine hydrogen carbonate, azodicarbonic acid diamide, dicyanodiamidine nitrate, dicyanodiamidine sulfate, tetrazene and/or semicarbazide nitrate are used as urea derivatives.

In addition to their lack of health hazards, the mixtures according to the invention possess high thermal and climatic stability, which represents the condition for continued effectiveness after longer periods of storage.

Nitrates of ammonium, sodium, potassium, magnesium, calcium, or iron, preferably sodium nitrate, or peroxides of zinc, calcium, strontium, or magnesium may be used as oxidants.

The peroxides are applied at an oxygen value that may be obtained from stable compounds. This value is approximately 11 to 14% in weight for zinc peroxide. The corresponding mol ratio of nitrogenous compounds to peroxide ranges from 1:2 to 5.5. Calcium peroxide may exhibit an active oxygen value of 18.62% in weight and particles sizes of 15.5 μm , for example, and is preferably used at a mol ratio of nitrogenous compounds to peroxide of 1:3. In general, the above-named peroxides may be used at mol ratios of 1:1 to 20.

Preferably, calcium and/or zinc peroxide is used. Other mixtures among different peroxides or between such peroxides and other oxidants may also be used. Examples of other oxidants include the aforementioned nitrates of ammonium, sodium, potassium, magnesium, calcium, or iron, preferably sodium nitrate.

When magnesium peroxide and, particularly, calcium or strontium peroxide are used, the alkalic effects of the hydrolysis products may produce reactions with the remaining components of the mixture. In such cases, it is useful to coat the peroxides with inorganic or organic materials according to methods known in the art. In addition, this type of coating offers the advantage of improved handling properties, as propellants treated in this manner no longer dust.

The mixtures of tetrazol and/or its derivatives with compounds from among groups A), B), and/or C) to be used according to the invention, allow for fine-tuned gradation of the propellants in terms of their reaction speed and in terms of the developing vapors and gases. This gradation is necessary so that the propellants according to the invention may be used in the widest manner possible. The propellants according to the invention must be mixed in a targeted manner, depending on the design specifications for the generator shells of such devices as airbags or belt tighteners. Only in this manner may optimal effectiveness be achieved. The effectiveness of the propellants according to the invention is not only affected by their composition, but is also affected by the ignition as well as by the damping specific to the design and the outward flow properties of developing vapors

and gases. Effectiveness may be evaluated by such means as determining the gas pressure increase gradients in a given external environment, which is dependent on the specific design, as well as on the selected mode of ignition. The developing gas concentrations, particularly concentrations of gases that are hazardous to health, may not exceed specific maximum values. These values are based on MAK values (or on TLV values in the United States). The technical requirements to be met by a given propellant are developed on the basis of these values in conjunction with allowed exposure times. The various passenger cells also represent a factor in establishing these requirements. Targeted mixing of the applicable propellant is necessary in order to meet these requirements.

The values provided in the tables were obtained by loosely filling 4g of the applicable propellant in a pressure bomb with a volume of 25 ml into a dish and igniting with a heating wire. A pressure/time curve was plotted after ignition. The values obtained were evaluated as follows.

- (1) Maximum pressure (bar): Given identical initial weights, the differences are attributable to the resulting gas volumes, which are determined using gas yield and heat tone of the reaction.
- (2) Gas pressure increase for a range of 40-60% of maximum pressure: In this range, the curve is no longer falsified by the initial burning or cooling response of the vapors to the inner bomb surface. The figures shown in milliseconds (ms) represent pressure increase and indicate various reaction speeds. Such values are also obtained in the relevant

applications, such as in diverse, structurally modified gas generator shells. They allow for precise fine-tuning of the propellants according to the invention with respect to performance requirements. The reaction speed of the propellants according to the invention are adequately characterized by providing pressure increase times within a range of 40-60% of maximum pressure. The reaction times until appearance of maximum pressure are provided for informational purposes.

A low gas temperature may be deliberately achieved by adding diammonium oxalate, oxalic acid diamide, dicyanodiamide, or carbonates or bicarbonates. If thermal stability is not an issue and smoke development in response to the addition of inorganic carbonates or bicarbonates is to be prevented, amino guanidine bicarbonate may be used as the organic bicarbonate. Other additives may be oxalic acid or urica, which are generally added in quantities of up to 5% in weight in relation to the mixture.

Metal powders of iron, magnesium, zirconium, or titanium may be used as a reduction agent. In contrast to boron, a non-metal, these powders do not exert a substantial effect on burn-off speed, although the latter does affect the heat tone of the reaction and the reaction products. The proportion of reduction agents may constitute up to 5% in weight.

Suitable catalysts for such a heterogeneously composed mixture are compounds which affect the decomposition of peroxides, such as metals or their oxides, e.g., manganese dioxide. Vanadium pentoxide or cerium dioxide additives result in an increase in reaction

speed. Reaction speed is only slightly modified in response to the addition of up to 5% in
... of ... (IT) ... as well as in response to the presence of ... (IT).

weight of molybdenum trioxide, as well as in response to the presence of cerium(IV) nitrate hexahydrate. These additives are effective in concentrations of up to a few % in weight. Other catalysts are metal complexes, such as ferrocene which, when added in concentrations of about 3%, significantly increases reaction speed.

The manufacture of the gas charges described in accordance with the invention is achieved by mixing the components according to methods known in the art, possibly by manufacturing a non-hazardous mixture to which additional components are added. This mixture may already be used in powdered form. Demixing caused by differing component densities may be counteracted by granulating the mixture.

In the vast majorities of applications, the mixture is likely to be shaped by compression or similar means. To simplify this procedure, compression agents may be added to the mixture. Possible agents include graphite, molybdenum disulfide, Teflon, French chalk, zinc stearate, or boron nitride. These agents are already effective in very small amounts and have either no effect or a minimal effect on properties and burning behavior.

In some cases, it may be advantageous to influence the burning characteristics pressed piece by means of porosity generation. This type of method consists in adding such additives as salts prior to the actual compression procedure. These additives may be removed after molding by means of extraction with water or using solvents. Another

method consists in the addition of substances with low thermal resistance, which decompose when the pressed piece is heated. The surface of the mixture may also be increased by adding micro-hollow balls made of glass or plastics to the mixture prior to compression. The density of the pressed piece achieved in this manner may differ from that of an untreated pressed piece by up to 20%, although this value is simply provided as a rough benchmark and should not be understood as a limit value. This treatment results in extreme acceleration of the burning process.

An additional treatment of the molded pieces may consist of a surface coating. In addition to affecting burning characteristics, this treatment is particularly effective in providing protection against environmental influences. Such a measure may also be appropriate for increasing the stability of the molded piece. In extreme cases, the additional use of suitable fibers would be provided for stabilization purposes. A secondary effect of the coating consists in the reduction of abrasion in response to transport stress to which the pieces may be subjected.

The molded pieces treated in this manner can be filled loosely or in finished form into appropriate compression-proof containers. They are ignited using ignition charges or thermal charging according to standard methods, with the resulting gases serving to fill the life-saving system in fractions of a second, possibly after flowing through a suitable filter.

The propellants according to the invention are especially suitable for so-called airbags, impact bags used in motor vehicles or aircraft for passenger protection. Upon vehicle collision, the airbag must be filled with gas amounts of about 50 to 300 liters, depending on the system and the size of the vehicle, within the shortest time possible. The propellants according to the invention are also suitable for use in belt tighteners.

Life-saving systems which contain the propellants according to the invention are also the object of this invention.

Example 1

167 g of 5-aminotetrazol (5-ATZ) (prepared using aminoguanidine sulfate, sodium nitrate, and nitric acid) are recrystallized out of about 600 ml of water while stirring constantly. After filtration at 110°C, they are dried, ground, and the large components separated out using a 250 µm filter (5-ATZ specification: melting point at disintegration > 203°C, mean particle size 80 µm, and H₂O component < 0.05%). ZnO₂ is prepared using ZnSO[illegible] × 7H₂O and hydrogen peroxide in ammoniacal gas liquor, washed with diluted acetic acid and water, and dried at 60°C (specification for ZnO₂: 13.47 % in weight of activated oxygen with a mean particle size of 10.3 µm).

As components for non-toxic gas charges, 5-ATZ and ZnO_2 at a weight ratio of 1 to 7 (this corresponds to a mol ratio of about 1:5) are placed into plastic containers and homogenized together in an asymmetric moved mixer for 1-2 hours. 3.0 g of the sample as bulk material is brought to reaction in a 25 ml stainless steel pressure bomb using an electrically heatable iron wire, and the pressure-time progression is recorded using a piezoelectric measuring apparatus. After about 30 ms, a maximum gas pressure of about 200 bar is reached, which is mainly attributable to the formation of CO_2 , N_2 , O_2 , and H_2O . The reaction possesses a heavily exothermic character of about 471 cal/g (about 1970 J/g). ZnO remains as a reaction residue. The CO component corresponds to the specification. The detonation point is at 219°C, frictional sensitivity is at 240 N, and impact sensitivity is at 20 J.

Examples 2 to 24

The use of 5-ATZ and ZnO_2 as components in non-toxic gas charges corresponds to example 1, with additional additives being used. The following examples 2 to 24 describe the reaction of mixtures manufactured according to known methods. The results are summarized in Tables 1 to 4.

Table 1

Example no.	Organic additives (mol)	Reaction speeds (as measured in example 1)
5-aminotetrazol		
Zinc peroxide		
Ammonium nitrate		increased in comparison to 1
Aminoguanidine nitrate		increased in comparison to 2
Urea		increased in comparison to 2
Oxalic acid dihydrate		increased in comparison to 2
Oxalic acid [illegible]		increased in comparison to 2
[illegible]		increased in comparison to 2
Semi carbazide nitrate		increased in comparison to 2
Aminoguanidine hydrogen carbonate		increased in comparison to 2
Ferrocene		increased in comparison to 2

Table 2

Example no.	Inorganic additives (mol)	Reaction speeds (as measured in example 1)
5-aminotetrazol		
Zinc peroxide		
Ammonium nitrate		
Ferrous nitrate nonahydrate		decreased in comparison to 2
Zinc carbonate		decreased in comparison to 2
Molybdenum(VI)oxide		is comparable to 2
Sodium nitrate		decreased in comparison to 2
Strontium nitrate		decreased in comparison to 2
Calcium peroxide		is comparable to 2

Table 3

Example no.	Catalytic additives (mol)	Reaction speeds (as measured in example 1)
5-aminotetrazol		
Zinc peroxide		
Ammonium nitrate		
Vanadium(V)-oxide		increased in comparison to 2
Cerium(IV)-oxide		increased in comparison to 2
Cerium(IV)-nitrate-hexahydrate		is comparable to 2
Manganese(IV)-oxide		is comparable to 2
Titanium		is comparable to 2
Iron		is comparable to 2
Magnesium		is comparable to 2
Boron		increased in comparison to 2

Example 25

The gas charge mixtures described in examples 1 to 24 can also be used in compressed form. A mixture of 10 g of 5-ATZ (H_2O component $< 0.1\%$, melting point (decomposition) $> 203^\circ C$, particle size 200-250 μm), 43.9 g of ZnO_2 (12.85 % in weight of active oxygen, particle size approx. 14 μm), and 23.5 g of NH_4NO_3 (melting point $167-169^\circ C$, particle size 315-250 μm), mol ratio 1:3:2.5, are mixed in accordance with Example 1 and compressed into tablets (diameter = 6 mm, height = 2.77 mm, density = $2.18 g/cm^3$, radial force of pressure = $155.5 \pm 28.4 N$) with 4 t of compression pressure. The burning behavior of the pressed pieces, which was tested as described in Example 1, is slower than that of the bulk material and requires 0.1 g of B/KNO_3 or Ti/ZnO_2 as an ignition mixture. The reaction speed increases as the compression pressure is decreased and decreases with the size of the pressed piece. The reaction residue largely retains the form of the pressed pieces.

Examples 26 to 32

As described in Example 1, additional mixtures of gas-generating components and oxygen suppliers, such as zinc peroxide, with an active oxygen component of 13.07% in weight and an average particle size of 11.8 μm or, in the case of sodium nitrate, an average particle size of $< 45 \mu m$, were manufactured.

The following Table 4 contains additional information regarding the mixtures.

Table 4

Component	Melting point (°C)	Mol ratios of the mixture
5-aminotetrazol		
Potassium-5-aminotetrazolate		
Bis(aminoguanidine) azotetrazol		
Nitroguanidine		
Guanidine nitrate		
Semicarbazide nitrate		
1-cyanoguanidine		
Zinc peroxide		
Sodium nitrate		

The components were placed into plastic containers and were homogenized for 1/2 hour in an asymmetric moved mixer, 1/2 hour with a vibrator, and then again for 1/2 hour in an asymmetric moved mixer. 4 g of the mixture homogenized in this manner are placed into a sealed stainless steel bomb as described in Example 1 and brought to reaction after ignition with a heating wire. The following readings were taken:

- the resulting pressure (bar) up to the maximum value
- the time (milliseconds, ms) until maximum pressure is achieved
- the pressure increase gradient (dp/dt) between pressures ranging from 40 to 60% of the maximum pressure value. Increase time served as a benchmark.

The following Table 5 depicts the values for maximum pressure (bar) and for time in ms until maximum pressure is achieved, which fall within the same range as those values described in Example 1 for a gas charge consisting of 5-aminotetrazol and zinc peroxide. The amount of time between 40 and 60% of maximum pressure was also determined.

Table 5

Example no.	Maximum pressure (bar)	Time (ms)	
		to maximum pressure	from 40-60% of maximum pressure

Reference values for a given gas charge can be set by fine-tuning the parameters and by adding other components to the mixture.

Another sample of [each of] the aforementioned mixtures was also tested for its physical and safety-related properties. The results are described in Table 6.

Table 6

Example no.	Detonation point (°C)*	Frictional sensitivities*	Impact	Explosion heat (J/g)
		(N)	(J)	

* These values were determined using the methods specified by the Federal Materials Testing Agency (DAM) in Berlin.

Based on their mixability, processability, compressibility for molding, and compatibility with one another and with other additives, as well as their safe-related characteristic data, these components are suitable for use in the manufacture of gas charges.

Examples 33 to 44

As described in Examples 26-32, the mixtures used in Examples 33 to 44 were manufactured at particle sizes of $\leq 125 \mu\text{m}$, using zinc peroxide (active oxygen component 12.8 % in weight, mean particle size $4.8 \mu\text{m}$), aminotetrazol (mean particle size $\leq 125 \mu\text{m}$), sodium nitrate (particle size $\leq 45 \mu\text{m}$), and the listed components.

Frictional sensitivity, as measured using the RAM method, was $> 360 \text{ N}$ in all cases. The remaining components listed are described in the literature.

The following Tables 7 and 8 contain additional information regarding the mixtures.

Table 7

	Recipes	% in weight	Molar components
Example no. 33:	5-ATZ Zinc peroxide Sodium nitrate		
Example no. 34:	5-ATZ Dicyanodiamidine nitrate Zinc peroxide Sodium nitrate		
Example no. 35:	5-ATZ Dicyanodiamidine sulfate Zinc peroxide Sodium nitrate		
Example no. 36:	5-ATZ 1-cyanoguanidine Zinc peroxide Sodium nitrate		
Example no. 37:	5-ATZ Melamine Zinc peroxide Sodium nitrate		
Example no. 38:	5-ATZ Azodicarbonic acid diamide Zinc peroxide Sodium nitrate		
Example no. 39:	5-ATZ Cyanuric acid Zinc peroxide Sodium nitrate		

Table 7 (continued)

	Recipes	% in weight	Molar components
Example no. 40:	5-ATZ Urea Zinc peroxide Sodium nitrate		
Example no. 41:	5-ATZ Biuret Zinc peroxide Sodium nitrate		
Example no. 42:	5-ATZ Aminoguanidine nitrate Zinc peroxide Sodium nitrate		
Example no. 43:	5-ATZ Sodium dicyanamide Zinc peroxide Sodium nitrate		
Example no. 44:	5-ATZ Sodium cyanate Zinc peroxide Sodium nitrate		

Table 8

[Column at left:]

Example no.
Detonation point ($^{\circ}\text{C}$)
Impact sensitivity (J)
Explosion heat (J/g)
Maximum pressure (bar)
Gas pressure increase for a range of 40-60% p_{max} (ms)
Sodium nitrate
5-aminotetrazol
Zinc peroxide

[Column across bottom:]

In molar components
[illegible]
[illegible]
[illegible]
Melamine
Azodicarbonic acid diamide
Cyanuric acid
Urea
Biuret
Aminoguanidine nitrate
Sodium dicyanamide
Sodium cyanate

Patent Claims

1. Propellant for gas generators of nitrogenous compounds, characterized in that they contain

a) one or more tetrazol derivative(s) of the formula

[formula]

wherein R_1 and R_2 or R_3 may be the same or different, although either R_2 or R_3 is present, and have the following meaning: hydrogen, hydroxy, amino, carboxyl, an alkyl rest with 1 to 10 carbon atoms, an aryl rest, possibly substituted with one or more substitutes, which may be the same or different and are selected from among the amino group, the nitro group, the alkyl rests with 1 to 4 carbon atoms, or an aryl amino rest, wherein the aryl rest may be substituted if necessary, or their sodium, potassium, and guanidinium salts,

or that they contain

b) one or more compounds from among the groups:

A) cyanic acid derivatives and their salts,

B) triazine and triazine derivatives,

C) urea, its salts, its derivatives, and their salts,

where the compounds specified under a) and b) may also be present as mixtures, and an oxidant from the group of peroxides or from the group of peroxides together with oxidants from the group of nitrates.

2. Propellant according to claim 1, characterized in that R_1 and R_2 or R_3 may be the same

or different, although either R_2 or R_3 is present and represents hydrogen, amino, methyl, phenyl, nitrophenyl, or aminophenyl

or

R_1 represents amino, hydroxyl or carboxyl, and R_2 and R_3 represent hydrogen, methyl, or phenyl.

3. Propellant according to one of claims 1 or 2, characterized in that potassium-5-aminotetrazolate and/or bis(aminoguanidine)azotetrazol are contained as derivatives of the tetrazol 5-aminotetrazol.

sodium cyanate, cyanuric acid, 1-cyanoguanidine, and/or disodium cyanamide are contained as cyanic acid derivatives,

1,3,5-triazine, cyanuric acid ester and/or cyanuric acid amide (melamine) are contained as triazine derivatives,

and/or biuret, guanidine, nitroguanidine, guanidine nitrate, aminoguanidine, aminoguanidine nitrate, aminoguanidine hydrogen carbonate, azodicarbonic acid diamide, dicyanodiamidine nitrate, dicyanodiamidine sulfate, tetrazene and/or semicarbazide nitrate are contained as urea derivatives.

4. Propellant according to one of claims 1 to 3, characterized in that nitrates of ammonium, sodium, potassium, magnesium, calcium, or iron, preferably sodium nitrate and/or peroxides of zinc, calcium, strontium, or magnesium, preferably zinc peroxide are contained as oxidants.

5. Propellant according to one of the preceding claims, characterized in that the mol ratio of nitrogenous compound/oxidant is in the range of 1:1 to 20.

6. Propellant according to one of the preceding claims, characterized in that the mol ratio of nitrogenous compound to zinc peroxide is in the range of 1:2 to 5.5, of nitrogenous compound to calcium peroxide ranges is in the range of 1:3.

7. Propellant according to one of the preceding claims, characterized in that coolant, reduction agents, and catalysts are contained as additional additives.

8. Propellant according to claim 7, characterized in that ferrocene is contained as a catalyst.

9. Process for the manufacture of a propellant for gas generators according to one of the preceding claims, characterized in that the tetrazol derivative(s) and/or the compound(s) from the groups A), B), and/or C) are mixed with the oxidant(s) and possibly with other additives and that the mixture is homogenized.

10. Process according to claim 9, characterized in that, if necessary, the propellant is compressed using compression agents, such as graphite, molybdenum sulfide, Teflon, French chalk, zinc stearate, or boron nitride.

11. Process according to claim 10, characterized in that the pressed pieces are coated.

12. Process according to claim 10 or 11, characterized in that a defined porosity of the pressed pieces is created to control the burning speed.

13. Life-saving system containing a propellant according to one of claims 1 to 8.

European Patent Office

European Search Report

Number of the Application

EP 92 11 0353

Relevant Documents			
Category	Identification of the document, including specification of the applicable sections, if required	Relates to claim	Classification of the application (Int. Cl.5)
X	DE-A 2 063 586 (ASAHIKASEI KOGYO K.K.) * Claims; Example 7 *	1, 9, 13	C06D5/06 C06B43/00
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 084, no. 18, May 3, 1976, Columbus, Ohio, US; abstract no. 124138e. H. SHIMIZU ET AL., 'Gas-forming compositions'. Page 138; * Abstract *	1, 9, 10, 13	
A	& JP-A-75 118 979 (NIPPON OILS AND FATS CO., LTD.) DE-C-3 933 554 (BAYERN-CHEMIE GESELLSCHAFT FÜR FLUGCHEMISCHE ANTRIEBE MBH) * Claims *	9-11	
X	US-A-4 386 979 (C.H. JACKSON, JR.) * Column 2, line 39 - column 60; Claims * * Column 4, line 48 - line 61 * * Column 6, line 8 - line 16 *	1, 7, 9, 10, 13	
P, X	EP-A-0 482 852 (AUTOMOTIVE SYSTEMS LABORATORY, INC.) * Claims; Example 5 *	1-4, 7, 9-11, 13	Researched fields (Int. Cl.5) C06D C06B
This search report was prepared for all patent claims.			
Research office The Hague		Date of research completion October 5, 1992	Examiner Schut, R.J.
CATEGORIES OF DOCUMENTS LISTED:			
X: of particular importance when viewed in isolation		T: theories or principles on which the invention is based	

Y:	of particular importance in connection with another publication in the same category	E:	older patent document which, however, was not published until or after the application date
A:	technological background	D:	document listed in the application
Q:	unpublished disclosure	L:	document listed for other reasons
P:	related literature	&:	member of the same patent family, conforming document



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 519 485 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92110353.7**

(51) Int. Cl.⁵: **C06D 5/06, C06B 43/00**

(22) Anmeldetag: **19.06.92**

(30) Priorität: **21.06.91 DE 4120599**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.12.92 Patentblatt 92/52

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL PT SE

(71) Anmelder: **Dynamit Nobel Aktiengesellschaft**
Postfach 12 61
W-5210 Troisdorf(DE)

(72) Erfinder: **Redecker, Klaus, Dr.**
Burgfarrnbacher Strasse 34
W-8500 Nürnberg(DE)
Erfinder: **Weuter, Waldemar, Dr.**
Dambacher Weg 8
W-8500 Nürnberg(DE)

(54) **Treibmittel für Gasgeneratoren.**

(57) Ein Treibmittel für Gasgeneratoren, insbesondere für Lebensrettungssysteme, enthält ein oder mehrere Tetrazolderivat(e) oder jeweils ein oder mehrere Verbindungen aus den Gruppen A) Cyansäurederivate und deren Salze, B) Triazin und Triazinderivate, C) Harnstoff, dessen Salze, Derivate und Abkömmlinge und deren Salze wobei die genannten Verbindungen auch als Mischungen vorliegen können und ein Oxidationsmittel aus der Gruppe der Nitrate von Ammonium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Eisen und/oder Peroxide von Zink, Calcium, Strontium oder Magnesium, wobei weitere gaserzeugende Komponenten, Kühlmittel, Reduktionsmittel, Katalysatoren und/oder Porositätserzeuger zugesetzt sein können.

EP 0 519 485 A1

Gasgeneratoren finden zunehmendes Interesse zur Lebensrettung beispielsweise in Fahrzeugen. Weltweit enthält die am meisten eingesetzte Mischung zur Erzeugung von Gas Natriumazid. Natriumazid ist jedoch giftig, was besondere Maßnahmen bei der Herstellung des Rohstoffs, der Gassatzmischung, seiner Verarbeitung, Qualitätskontrolle und Entsorgung erfordert. Dies gilt insbesondere bei der Verschrottung von Fahrzeugen.

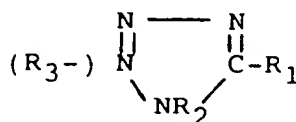
Es hat nicht an Versuchen gefehlt, anstelle von Natriumazid andere Stoffe einzusetzen. So beschreibt die DE-A-21 42 578 einen verpreßten Treibsatz zum schnellen Aufblasen eines Hohlkörpers durch Umsetzung von Tetrazylazen mit Sauerstoffträgern. Die DE-A-18 06 550 schlägt einen druckgaserzeugenden, kühle Gase liefernden Treibsatz auf der Basis von Ammoniumnitrat, Aktivkohle und einer sich endotherm zersetzenden oder sublimierenden Verbindung vor. Dieses System liefert jedoch einen großen Anteil von Wasserdampf, was nachteilig ist, weil Wasser wegen seiner hohen Kondensationswärme zu einer starken Temperaturerhöhung führt.

Die DE-A-12 22 418 beschreibt Druckgas entwickelnde Gemische auf der Basis von anorganischen Perchloratoxidatoren, polymeren Brennstoffbindemitteln und einem Kühlmittel. Zubereitungen mit hohen Anteilen an Chlorat oder Perchlorat führen jedoch zu Chloranteilen in den Reaktionsgasen. So beschreibt auch die EP-A-372 733 ein unbefriedigendes Gemisch, da der Treibsatz des vorgeschlagenen Airbags etwa 40 % Ammoniumperchlorat enthält. Selbst Nitrocellulose und Nitroglycerin-Massen finden sich in der Literatur. Für die Verwendung in Lebensrettungssystemen sind solche Vorschläge nicht brauchbar. Nitrocellulose und Nitroglyceringemische oder auch andere kohlenstoffreiche, energetische Verbindungen scheiden wegen der Bildung von Kohlenmonoxid aus.

Auch die Treibsätze der DE-A-12 50 318, die Aminotetrazol, Kaliumdichromat, Calciumresinat und metallisches Silicium enthalten, genügen den heutigen Sicherheitsanforderungen nicht. Das gleiche gilt für die DE-C-20 04 620, deren Druckgas erzeugende Ladung Azotetrazol und/oder Ditetrazol und Chlorate oder Perchlorate enthalten. Die Treibsätze der US-A-3 734 789, die 5-Aminotetrazolnitrat und Polyisoprenbinder enthalten, brennen zwar schnell ab, erzeugen jedoch durch den kohlenstoffreichen Binderanteil auch Kohlenmonoxid in gesundheitsgefährdenden Konzentrationen.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Gassätze bereitzustellen, deren Herstellung und Verarbeitung bzw. Handhabung unbedenklich und deren Umsetzungsprodukte nicht toxisch sind.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Treibmittel für Gasgeneratoren, die als stickstoffhaltige Verbindung a) ein oder mehrere Tetrazolderivat(e) der Formel



enthalten, worin R_1 und R_2 oder R_3 gleich oder verschieden sein können, jedoch entweder R_2 oder R_3 vorliegt und die Bedeutung haben: Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Carboxyl, einen Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, einen Alkylaminorest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen Arylrest, gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Substituenten, die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt aus der Aminogruppe, der Nitrogruppe, den Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Arylaminorest, bei dem der Arylrest gegebenenfalls substituiert sein kann oder deren Natrium-, Kalium- und Guanidiniumsalze

oder die als stickstoffhaltige Verbindungen

b) jeweils ein oder mehrere Verbindungen aus den Gruppen

A) Cyansäurederivate und deren Salze,

B) Triazin und Triazinderivate,

C) Harnstoff, dessen Salze, Derivate und Abkömmlinge und deren Salze enthalten,

wobei die unter a) und b) genannten Verbindungen auch als Mischungen vorliegen können

und ein Oxidationsmittel aus der Gruppe der Peroxide oder aus der Gruppe der Peroxide zusammen mit Oxidationsmitteln aus der Gruppe der Nitrate enthalten.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden stickstoffhaltigen Verbindungen sind solche, die im Gemisch mit Oxidationsmitteln bei ihrer thermisch/chemischen Umsetzung hauptsächlich CO_2 , N_2 und H_2O bilden, jedoch keine Gase wie CO oder NO_x in gesundheitsgefährdenden Konzentrationen entwickeln. Von besonderer Bedeutung ist, daß der Zusatz von Bindemitteln nicht unbedingt notwendig ist.

R_1 bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Amino, Hydroxy, Carboxyl, einen Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder

Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl- oder tert.-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl- oder n-Heptylrest, einen Methylamino-, Ethylamino-, Dimethylamino-, n-Heptylamino-, n-Octylamino- oder n-Decylaminorest, einen Phenylaminorest, einen Phenyl-, Nitrophenyl- oder Aminophenylrest.

R_2 oder R_3 bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, einen Methyl- oder Ethylrest, einen Phenyl-, Nitrophenyl- oder Aminophenylrest.

Besonders bevorzugt sind die Tetrazolderivate:

5-Aminotetrazol, Natrium-, Kalium- oder Calcium-5-aminotetrazolat, 1-(4-Aminophenyl)-tetrazol, 1-(4-Nitrophenyl)-tetrazol, 1-Methyl-5-dimethylamino-tetrazol, 1-Methyl-5-methylaminotetrazol, 1-Methyl-tetrazol, 1-Phenyl-5-amino-tetrazol, 1-Phenyl-5-hydroxy-tetrazol, 1-Phenyl-tetrazol, 2-Ethyl-5-amino-tetrazol, 2-Methyl-5-amino-tetrazol, 2-Methyl-5-carboxyl-tetrazol, 2-Methyl-5-methylamino-tetrazol, 2-Methyl-tetrazol, 2-Phenyl-tetrazol, 5-(p-Tolyl)-tetrazol, 5-Diallyl-amino-tetra-zol, 5-Dimethylamino-tetrazol, 5-Ethylamino-tetrazol, 5-Hydroxy-tetrazol, 5-Methyl-tetrazol, 5-Methyl-amino-tetrazol, 5-Methyl-amino-tetrazol, 5-n-Decylamino-tetrazol, 5-n-Heptyl-amino-tetrazol, 5-n-Octylamino-tetrazol, 5-Phenyltetrazol, 5-Phenyl-amino-tetrazol oder Bis-(amino-guanidin)azo-tetrazol.

Als Cyansäurederivate werden bevorzugt Natriumcyanat, Cyanursäure, 1-Cyanguanidin, und/oder Dinitriumcyanamid, als Triazinderivate 1,3,5-Triazin, Cyanursäureester und/oder Cyanursäureamid (Melamin) und als Harnstoffderivate Biuret, Guanidin, Nitroguanidin, Guanidinnitrat, Aminoguanidin, Aminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Aminoguanidinhydrogencarbonat, Azodicarbonsäurediamid, Dicyandiamidinnitrat, Dicyandiamidsulfat, Tetrazen und/oder Semicarbazidnitrat eingesetzt.

Neben der gesundheitlichen Unbedenklichkeit besitzen die erfindungsgemäßen Gemische eine hohe thermische und klimatische Stabilität, die Voraussetzung für eine einwandfreie Wirkung auch nach langer Lagerung ist.

Als Oxidationsmittel können Nitrate von Ammonium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium oder Eisen, vorzugsweise Natriumnitrat oder Peroxide von Zink, Calcium, Strontium oder Magnesium eingesetzt werden.

Die Peroxide werden dabei mit einem Sauerstoffwert eingesetzt, wie er aus stabilen Verbindungen erhalten werden kann. Für Zinkperoxid liegt dieser bei etwa 11 bis 14 Gew.-%. Das entsprechende Molverhältnis von stickstoffhaltiger Verbindung zu Peroxid liegt dabei im Bereich von 1:2 bis 5,5. Calciumperoxid kann einen aktiven Sauerstoffwert von beispielsweise 18,62-Gew.-% und Korngrößen von 15,5 µm aufweisen und wird vorteilhaft im Molverhältnis stickstoffhaltige Verbindung/Peroxid von 1:3 eingesetzt. Im allgemeinen können die obengenannten Peroxide im Molverhältnis 1:1 bis 20 eingesetzt werden.

Bevorzugt eingesetzt wird Calcium- und/oder Zinkperoxid. Es können auch Mischungen der Peroxide untereinander oder solche mit anderen Oxidationsmitteln eingesetzt werden. Andere Oxidationsmittel sind beispielsweise die oben erwähnten Nitrate von Ammonium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium oder Eisen, vorzugsweise Natriumnitrat.

Bei Einsatz von Magnesium- und insbesondere Calcium- oder Strontiumperoxid kann es durch die alkalisch wirkenden Hydrolyseprodukte zu Reaktionen mit den übrigen Komponenten des Gemischs kommen. Hier ist eine Beschichtung der Peroxide mit anorganischen oder organischen Materialien nach an sich bekannten Verfahren zweckmäßig. Eine solche Beschichtung bietet darüberhinaus den Vorteil der besseren Handhabbarkeit, da das solchermaßen behandelte Treibmittel nicht mehr staubt.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Mischungen aus dem Tetrazol bzw. dessen Derivaten mit den Verbindungen aus den Gruppen A), B) und/oder C) ermöglichen eine feingradige Abstufung der Treibmittel in bezug auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit und auf die sich entwickelnden Schwaden und Gase. Eine Abstufung, die erforderlich ist, um die erfindungsgemäßen Treibmittel möglichst vielfältig einsetzen zu können. Je nach Vorgabe der Konstruktion des Generatorgehäuses eines, beispielsweise, Airbags oder eines Gurtstrammers müssen die erfindungsgemäßen Treibsätze gezielt gemischt werden. Nur so ist es möglich, eine jeweils optimale Wirkung zu erreichen. Beeinflusst wird der Wirkungsgrad der erfindungsgemäßen Treibsätze nämlich nicht nur durch die Zusammensetzung, sondern weiterhin durch die Anzündung, und auch von der, durch die Konstruktion bedingte Verdämmung und durch das Abströmverhalten der sich entwickelnden Schwaden und Gase. Die Beurteilung des Wirkungsgrades kann beispielsweise erfolgen durch die Ermittlung des Gasdruckanstiegsgradienten der jeweiligen Mischung in der jeweils konstruktiv bedingten, vorgegebenen äußeren Umgebung und der gewählten Art der Anzündung. Die sich entwickelnden Gaskonzentrationen, insbesondere die der gesundheitsgefährdenden Gase dürfen bestimmte Maximalwerte nicht überschreiten. Diese Werte ergeben sich aus den MAK-Werten (bzw. aus den TLV-Werten in den USA). Aus diesen Werten zusammen mit den erlaubten Expositionszeiten werden technische Anforderungen erstellt, die die jeweiligen Treibsätze zu erfüllen haben. Bei der Festlegung dieser Anforderungen gehen beispielsweise auch die unterschiedlichen Fahrgastzellen ein. Um diese Anforderungen zu erfüllen, bedarf es der gezielten Abmischung des jeweiligen Treibsatzes.

Die in den Tabellen angegebenen Werte wurden ermittelt, indem in einem Näpfchen in loser Schüttung

4 g des jeweiligen Treibsatzes in einer Druckbombe von 25 ml Volumen mit einem Glühdraht gezündet wurden. Nach der Anzündung wurde eine Druck-/Zeit-Kurve aufgezeichnet. Die anfallenden Werte wurden folgendermaßen ausgewertet:

(1) maximaler Druck(bar): bei gleicher Einwaage sind Unterschiede direkt den entstandenen Gasvolumina zuzuschreiben. Diese werden durch Gasausbeute und Wärmetönung der Reaktion bestimmt.

(2) Gasdruckanstieg für den Bereich von 40-60 % vom maximalen Druck: In diesem Bereich wird die Kurve nicht mehr verfälscht durch den Anbrand bzw. das Abkühlverhalten der Schwaden durch die innere Bombenoberfläche. Die angegebenen Zeiten in Millisekunden (ms) geben den Druckanstieg wieder und bedeuten unterschiedliche Umsetzungsgeschwindigkeiten. Solche Werte erhält man auch in den jeweiligen Anwendungsfällen, beispielsweise in den diversen, konstruktiv veränderten Gasgeneratorgehäusen. Sie erlauben eine präzise Abstimmung der erfindungsgemäßen Treibsätze im Hinblick auf die Leistungsanforderungen. Durch die Angabe der Druckanstiegszeiten im Bereich von 40-60% vom maximalen Druck wird die Umsetzungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Treibsätze ausreichend charakterisiert. Die Zeiten für die Umsetzung bis zum Auftreten des maximalen Druckes dienen zur zusätzlichen Information.

Ein Niedrighalten der Gastemperatur kann gezielt durch Zugabe von Diammoniumoxalat, Oxalsäurediamid, Dicyandiamid oder Carbonaten bzw. Bicarbonaten erreicht werden. Sofern es auf die thermische Stabilität nicht ankommt und die Rauchbildung bei Zugabe anorganischer Carbonate oder Bicarbonate vermieden werden soll, kann als organisches Bicarbonat Aminoguanidinbicarbonat eingesetzt werden. Weitere Zuschläge können Oxalsäure oder Harnstoff sein, welche im allgemeinen in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, hinzugegeben werden.

Als Reduktionsmittel können Metallpulver von Eisen, Magnesium, Zirkonium oder Titan zugesetzt werden, die im Gegensatz zum Nichtmetall Bor keinen starken Einfluß auf die Abbrandgeschwindigkeit, bei letzterem wohl aber auf die Wärmetönung der Umsetzung und die Reaktionsprodukte haben. Der Anteil der Reduktionsmittel kann bis zu 5 Gew.-% betragen.

Als Katalysatoren für eine so heterogen zusammengesetzte Mischung eignen sich Verbindungen, die Einfluß nehmen auf die Zersetzung von Peroxiden wie z.B. Metalle oder ihre Oxide, z.B. Mangandioxid. Zusätze von Vanadiumpentoxid oder Cerdioxid führen zu einer Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit. Bei Zugabe bis 5 Gew.-% Molybdän(VI)-oxid wird sie nur wenig verändert, wie auch in Anwesenheit von Cer(III)nitrat-Hexahydrat. Diese Zusätze sind in Mengen bis zu wenigen Gew.-% wirksam. Weitere Katalysatoren sind Metallkomplexe, von denen hier beispielhaft Ferrocen genannt sei, dessen Zusatz bis zu etwa 3 Gew.-% die Umsetzungsgeschwindigkeit deutlich steigert.

Die Herstellung der erfindungsgemäß beschriebenen Gassätze erfolgt durch Mischen der Komponenten nach an sich bekannten Verfahren, ggf. unter Herstellung einer ungefährlichen Vormischung, der weitere Komponenten zugefügt werden. Diese Mischung kann bereits in gepulverter Form eingesetzt werden. Entmischung durch unterschiedliche Dichte der Komponenten kann durch Granulieren der Mischung begegnet werden.

In den weitaus häufigsten Anwendungsfällen wird man das Gemisch durch Verpressen oder ähnliche Maßnahmen formen. Zur Vereinfachung dieses Verfahrens können der Mischung Preßhilfen zugesetzt werden. Als solche kommen Graphit, Molybdändisulfid, Teflon, Talkum, Zinkstearat oder Bornitrid in Frage. Diese Mittel wirken bereits in geringsten Mengen und beeinflussen die Eigenschaften und das Abbrandverhalten nicht oder nur geringfügig.

In manchen Fällen kann es vorteilhaft sein, die Abbrandcharakteristik des Preßlings durch Porositätszeugung zu beeinflussen. Eine solche Methode besteht darin, vor dem eigentlichen Formvorgang der Mischung Zusätze wie Salze zuzufügen, die durch Extraktion mit Wasser oder Lösungsmitteln nach der Formgebung wieder entfernt werden können. Eine andere Methode besteht in der Zugabe von thermisch wenig widerstandsfähigen Stoffen, die sich beim Ausheizen des Formlings zersetzen. Die Oberfläche des Gemischs kann auch dadurch vergrößert werden, daß der Mischung vor dem Verpressen Mikrohohlkugeln aus Glas oder Kunststoffen zugesetzt werden. Die hierdurch zu erzielende Dichte des Preßlings kann etwa bis zu 20% von der des unbehandelten Preßlings abweichen, wobei dieser Wert nur ein grober Richtwert sein soll und keine Einschränkung bedeutet. Diese Behandlung führt zu einer extremen Beschleunigung des Abbrennvorgangs.

Eine weitere Behandlung der Formlinge kann in einer Oberflächenbeschichtung bestehen. Hierbei wird neben der Beeinflussung der Abbrandcharakteristik insbesondere ein Schutz gegen Umwelteinflüsse erreicht. Eine solche Maßnahme kann auch zur Festigkeitssteigerung des Formkörpers angebracht sein. In Extremfällen wäre hier zusätzlich die Verwendung geeigneter Fasern zur Stabilisierung vorzusehen. Ein Nebeneffekt der Beschichtung ist die Verringerung des Abriebs bei der Transportbeanspruchung der Teile.

Die so behandelten Formlinge können in loser Schüttung oder gerichtet in entsprechende druckfeste

Behälter eingebracht werden. Sie werden nach üblichen Verfahren mit Hilfe von Anzündsätzen oder thermischen Aufladungen angezündet, wobei die entstehenden Gase ggf. nach Durchströmen eines geeigneten Filters zur Füllung des Lebensrettungssystems in Sekundenbruchteilen führen.

Die erfindungsgemäßen Treibmittel eignen sich in besonderer Weise für sogenannte Airbags, Prallsäcke, die in Kraftfahrzeugen oder Flugzeugen zum Schutz der Insassen eingesetzt werden. Bei dem Aufprall eines Kraftfahrzeugs muß der Airbag innerhalb kürzester Zeit mit Gasmengen von etwa 50 bis 300 Litern, je nach System und Wagengröße, gefüllt werden. Die erfindungsgemäßen Treibmittel sind auch geeignet für den Einsatz in Gurtstrammern.

Lebensrettungssysteme, die die erfindungsgemäßen Treibmittel enthalten, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1

167 g (aus Aminoguanidinsulfat, Natriumnitrit und Salpetersäure dargestelltes) 5-Aminotetrazol (5-ATZ) werden aus ca. 600 ml Wasser unter ständigem Rühren umkristallisiert, nach Filtration bei 110 °C getrocknet, gemahlen und mit einem 250 µm Sieb von groben Anteilen abgetrennt (5-ATZ Spezifikation: Schmp./Zers.: > 203 °C, mittlere Korngröße 80 µm und H₂O-Anteil < 0,05 %). ZnO₂ wird aus ZnSO₄ · 7H₂O und Wasserstoffperoxid in Ammoniakwasser dargestellt, mit verd. Essigsäure sowie Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet (Spezifikation von ZnO₂: 13,47 Gew.-% akt. Sauerstoff, mittlere Korngröße 10,3 µm).

5-ATZ und ZnO₂, als Komponenten für nicht toxische Gassätze, werden zusammen im Gewichtsverhältnis 1 zu 7 (dies entspricht einem Molverhältnis ca. 1:5) in Plastikbehältern im Taumel-Mischer 1-2 Std. lang homogenisiert. 3,0 g der Probe werden als Schüttgut in einer 25 ml großen Edelstahldruckbombe durch einen elektrisch aufheizbaren Fe-Draht zur Reaktion gebracht und der Druck-Zeitverlauf mittels einer piezoelektrischen Meßeinrichtung aufgenommen. Es entsteht nach ca. 30 ms ein maximaler Gasdruck von etwa 200 bar, der hauptsächlich auf die Bildung von CO₂, N₂, O₂ und H₂O zurückzuführen ist. Die Reaktion hat einen stark exothermen Charakter von ca. 471 cal/g (ca. 1970 J/g). Als Reaktionsrückstand verbleibt ZnO. Der CO-Anteil entspricht der Forderung. Der Verpuffungspunkt liegt bei 219 °C, die Reibempfindlichkeit bei 240 N, die Schlagempfindlichkeit bei 20 J.

Beispiele 2 bis 24

Die Verwendung von 5-ATZ und ZnO₂ als Komponenten in nicht toxischen Gassätzen entspricht Beispiel 1 unter Verwendung von weiteren Zusätzen. Die folgenden Beispiele 2 bis 24 beschreiben die Umsetzung der in bekannter Weise hergestellten Gemische. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengefaßt.

Tabelle 1		Organische Zusätze (Mole)										Reaktionsgeschwindigkeit (wie im Beispiel 1 gemessen)
Beispiel-Nr.		2	3	4	5	6	7	8	9	10		
5-Aminotetrazol		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Zinkperoxid		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
Ammoniumnitrat		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	stieg gegenüber 1 an	
Aminoguanidinnitrat		1									stieg gegenüber 2 an	
Harnstoff			1								sank gegenüber 2 ab	
Oxalsäure-Dihydrat				1							sank gegenüber 2 ab	
Oxalsäureamid					1						sank gegenüber 2 ab	
Diammoniumoxalat-Hydrat						1					sank gegenüber 2 ab	
Semi-carbazidnitrat								1			stieg gegenüber 2 an	
Aminoguanidinhydrogencarbonat									1		sank gegenüber 2 ab	
ferrocen										1x10 ⁻¹	stieg gegenüber 2 an	

Tabelle 2
Anorganische-Zusätze (Mole)

Beispiel-Nr.	11	12	13	14	15	16	
5-Aminotetrazol	1	1	1	1	1	1	
Zinkperoxid	3	3	3	3	3	1,5	
Ammoniumnitrat	1,5	2,5	2,5			2,5	sank gegenüber 2 ab
Eisennitrat-Nonahydrat	1,6·10 ⁻¹						sank gegenüber 2 ab
Zinkcarbonat			2·10 ⁻¹				ist mit 2 vergleichbar
Molybdän(VI)oxid			3·10 ⁻¹				sank gegenüber 2 ab
Natriumnitrat				1			sank gegenüber 2 ab
Strontiumnitrat					1		ist mit 2 vergleichbar
Calciumperoxid						1,5	

Tabelle 3
Katalytische-Zusätze (Mole)

Beispiel-Nr.	17	18	19	20	21	22	23	24	
5-Aminotetrazol	1	1	1	1	1	1	1	1	
Zinkperoxid	3	3	3	3	3	3	3	3	
Ammoniumnitrat	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
Vanadium(V)-oxid	4×10^{-5}								stieg gegenüber 2 an
Cer(IV)-oxid		5×10^{-5}							stieg gegenüber 2 an
Cer(IV)-nitrat-Hexahydrat			4×10^{-5}						ist mit 2 vergleichbar
Mangan(IV)-oxid				9×10^{-5}					ist mit 2 vergleichbar
Titan					2×10^{-3}				ist mit 2 vergleichbar
Eisen						1×10^{-3}			ist mit 2 vergleichbar
Magnesium							3×10^{-3}		ist mit 2 vergleichbar
Bor								7×10^{-3}	stieg gegenüber 2 an

55 Beispiel 25

Die in den Beispielen 1 bis 24 beschriebenen Gassatzmischungen können auch in gepreßter Form eingesetzt werden. Eine Mischung aus 10 g 5-ATZ (H_2O -Anteil < 0,1 %, Schmelzpunkt (Zers.) > 203 °C,

Korngröße 200-250 μm), 43,9 g ZnO_2 (12,85 Gew.-% akt. Sauerstoff, Korngröße ca. 14 μm) und 23,5 g NH_4NO_3 (Schmelzpunkt 167 - 169 °C, Korngröße 315 - 250 μm), Molverhältnis 1:3:2,5; werden entsprechend Beispiel 1 vermischt und zu Tabletten (Durchmesser = 6 mm, Höhe = 2,77 mm, Dichte = 2,18 g/cm³, Radiale Druckkraft = 155,5 +/- 28,4 N) mit 4 t Preßdruck verpreßt. Das Abbrandverhalten der Preßlinge, entsprechend Beispiel 1 geprüft, ist langsamer als das des Schüttguts und erfordert 0,1 g B/KNO_3 oder Ti/ZnO_2 als Anzündmischung. Die Umsatzgeschwindigkeit steigt mit Senkung des Preßdrucks und fällt mit der Größe des Preßguts. Der Rückstand aus den Umsetzungen bleibt weitgehend in Form der Preßlinge erhalten.

10 Beispiele 26 bis 32

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden weitere Mischungen aus gaserzeugenden Komponenten und Sauerstofflieferanten wie Zinkperoxid mit einem aktiven Sauerstoffanteil von 13,07 Gew.-% und einer mittleren Korngröße von 11,8 μm bzw. im Falle des Natriumnitrats mit einer mittleren Korngröße < 45 μm hergestellt.

Die nachfolgende Tabelle 4 enthält weitere Angaben zu den Mischungen.

Tabelle 4

Komponente	Schmp. (°C)	Molverhältnisse der Mischung						
		26	27	28	29	30	31	32
5-Aminotetrazol	206-208	1						
Kalium-5-aminotetrazolat	269		1					
Bis(aminoguanidin) azotetrazol	224-226			1				
Nitroguanidin	252				1			
Guanidinnitrat	210-214					1		
Semicarbazidnitrat	115-119						1	
1-Cyanguanidin	208-210							1
Zinkperoxid	200(Zers)	2,48	2,48	10,64	1,42	1,42	0,71	4,25
Natriumnitrat	-	0,83	0,83	3,55	0,47	0,47	0,24	1,42

Die Komponenten wurden in Behältern aus Kunststoff 1/2 h lang mit einem Taumelmischer, 1/2 h mit einem Vibrator und erneut 1/2 h lang mit einem Taumelmischer homogenisiert.

4 g der so homogenisierten Mischung werden wie in Beispiel 1 beschrieben in eine Edelstahldruckbombe eingebracht und unter Verschuß nach Anzündung mit einem Glühdraht zur Umsetzung gebracht. Gemessen wurden

- der entstehende Druck (bar) bis zum Maximalwert
- die Zeit (Millisekunden, ms) bis zum Maximalwert des Druckes
- Der Druckanstiegsgradient (dp/dt) zwischen einem Druck, der 40 bis 60 % vom Maximalwert des Druckes erreicht. Als Maß diente die Anstiegszeit.

Nachfolgende Tabelle 5 zeigt die Werte für den maximalen Druck (bar) und die Zeit in ms bis zum maximalen Druck, die im Bereich derjenigen liegen, wie sie in Beispiel 1 für einen Gassatz aus 5-Aminotetrazol und Zinkperoxid beschrieben werden. Zusätzlich wurde noch die Zeit zwischen 40-60 % des maximalen Druckes bestimmt.

Tabelle 5

Beispiel-Nr.	Maxim. Druck (bar)	Zeit (ms)	
		bis maxim. Druck	bis 40-60 % vom max. Druck
26	359	30	1,2
27	217	123	13,1
28	352	29	1,5
29	473	39	1,3
30	549	14	0,5
31	917	7	0,2
32	148	220	20,1

Durch Abstimmung der Parameter und Zumischung weiterer Komponenten lassen sich die für den jeweiligen Gassatz notwendigen Vorgaben einstellen.

Eine weitere Probe der zuvor genannten Mischungen wurde auf physikalische und sicherheitstechnische Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 beschrieben.

Tabelle 6

Beisp. Nr.	Verpuffungspunkt (° C) *	Reib-	Schlag-	Explosionswärme (J/g)
		empfindlichkeiten *		
		(N)	(J)	
26	180	>360	7,5	2451
27	207	>360	10	2293
28	197	>360	4	2411
29	215	>360	20	2964
30	364	>360	15	2777
31	210	>360	2	3128
32	194	>360	30	2101

* Die Bestimmung erfolgte nach der Methode der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) in Berlin.

Die Komponenten sind aufgrund ihrer Mischbarkeit, Verarbeitbarkeit, Verpreßbarkeit zur Formgebung sowie Verträglichkeit untereinander und mit weiteren Zuschlägen sowie ihrer sicherheitstechnischen Kenn-
daten für die Herstellung von Gassätzen geeignet.

Beispiele 33 bis 44

Wie in den Beispielen 26-32 beschrieben, wurden die Mischungen der Beispiele 33 bis 44 aus Zinkperoxid (aktiver Sauerstoffanteil 12,8 Gew.-%, mittlere Korngröße 4,8 µm), Aminotetrazol (mittlere Korngröße ≤ 125 µm), Natriumnitrat (Korngröße ≤ 45 µm) und die aufgelisteten Komponenten mit einer Korngröße ≤ 125 µm hergestellt.

Die Reibempfindlichkeit, gemessen nach der Methode der BAM, war in allen Fällen > 360 N. Die zusätzlich aufgelisteten Komponenten sind in der Literatur beschrieben.

Die nachfolgenden Tabellen 7 und 8 enthalten weitere Angaben zu den Mischungen.

Tabelle 7

	Rezepturen	Gew.-%	Molanteile	
5				
	Beispiel Nr. 33	5-ATZ	29,8	1,4
		Zinkperoxid	23,4	0,75
		Natriumnitrat	46,8	2,2
10				
	Beispiel Nr. 34:	5-ATZ	19,5	1,0
		Dicyandiamidinnitrat	15,2	0,4
		Zinkperoxid	21,5	0,75
15		Natriumnitrat	43,8	2,24
	Beispiel Nr. 35:	5-ATZ	18,1	1,0
		Dicyandiamidinsulfat	12,8	0,2
		Zinkperoxid	19,8	0,75
20		Natriumnitrat	49,3	2,73
	Beispiel Nr. 36:	5-ATZ	19,5	1,0
25		1-Cyanguanidin	7,7	0,4
		Zinkperoxid	21,4	0,75
		Natriumnitrat	51,4	2,64
	Beispiel Nr. 37:	5-ATZ	16,9	1,0
30		Melamin	10,0	0,4
		Zinkperoxid	18,6	0,75
		Natriumnitrat	54,5	3,22
35	Beispiel Nr. 38:	5-ATZ	20,2	1,0
		Azodicarbonsäurediamid	11,0	0,4
		Zinkperoxid	22,2	0,75
		Natriumnitrat	46,6	2,31
40				
	Beispiel Nr. 39:	5-ATZ	19,6	1,0
		Cyanursäure	11,9	0,4
		Zinkperoxid	21,4	0,75
45		Natriumnitrat	47,1	2,41

Tabelle 7 (Fortsetzung)

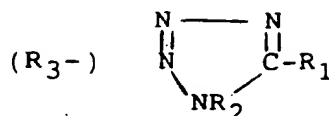
	Rezepturen	Gew.-%	Molanteile
5			
	Beispiel Nr. 40:		
	5-ATZ	22,5	1,0
	Harnstoff	6,4	0,4
	Zinkperoxid	24,7	0,75
10	Natriumnitrat	46,4	2,06
	Beispiel Nr. 41:		
	5-ATZ	20,2	1,0
	Biuret	9,8	0,4
15	Zinkperoxid	22,2	0,75
	Natriumnitrat	47,8	2,37
	Beispiel Nr. 42:		
	5-ATZ	21,0	1,0
20	Aminoguanidinnitrat	13,5	0,4
	Zinkperoxid	23,0	0,75
	Natriumnitrat	42,5	2,03
	Beispiel Nr. 43:		
25	5-ATZ	20,5	1,0
	Natriumdicyanamid	8,6	0,4
	Zinkperoxid	22,5	0,75
	Natriumnitrat	48,4	2,37
	Beispiel Nr. 44:		
30	5-ATZ	23,9	1,0
	Natriumcyanat	7,3	0,4
	Zinkperoxid	26,2	0,75
	Natriumnitrat	42,6	1,79
35			
40			
45			
50			
55			

Tabelle 8

5	Beispiel-Nr.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
	Verpuffungspunkt (°C)	> 400	> 400	395	367	> 400	> 400	> 400	> 400	363	256	356	349
10	Schlagempfindlichkeit (J)	5	6	7,5	10	10	6	7,5	10	7,5	7,5	7,5	10
15	Explosionswärme (J/g)	3258	3142	2883	3038	3167	3191	2732	3053	2982	3190	3226	3005
20	Maximal Druck (bar)	683	761	656	661	652	706	582	654	663	693	486	458
25	Gasdruckanstieg für Bereich 40-60 % p max. (ms)	0,36	0,40	1,04	0,36	1,16	0,36	0,80	0,40	0,56	0,30	0,36	0,34
30	Natriumnitrat	2,2	2,24	2,73	2,64	3,22	2,31	2,41	2,06	2,37	2,03	2,37	1,79
35	5-Aminotetrazol	1,4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Zinkperoxid	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
40			0,4	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
45	Mischungskomponenten IN Molanteilen		Dicyandiamidnitrat	Dicyandiamidsulfat	1-Cyanoamidin	MeLamin	Azodicarbonsäureamid	Cyansäure	Harnstoff	Biuret	Aminoguanidinnitrat	Natriumdicyanamid	Natriumcyanat
50													

55 Patentansprüche

1. Treibmittel für Gasgeneratoren aus stickstoffhaltigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie a) ein oder mehrere Tetrazolderivat(e) der Formel



5

enthalten, worin R_1 und R_2 oder R_3 gleich oder verschieden sein können, jedoch entweder R_2 oder R_3 vorliegt und die Bedeutung haben: Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Carboxyl, einen Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, einen Alkylaminorest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen Arylrest, gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Substituenten, die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt aus der Aminogruppe, der Nitrogruppe, den Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Arylaminorest, bei dem der Arylrest gegebenenfalls substituiert sein kann oder deren Natrium-, Kalium- und Guanidiniumsalze

15

oder daß sie

b) jeweils ein oder mehrere Verbindungen aus den Gruppen

A) Cyansäurederivate und deren Salze.

B) Triazin und Triazinderivate,

C) Harnstoff, dessen Salze, Derivate und Abkömmling und deren Salze enthalten,

20

wobei die unter a) und b) genannten Verbindungen auch als Mischungen vorliegen können

und ein Oxidationsmittel aus der Gruppe der Peroxide oder aus der Gruppe der Peroxide zusammen mit Oxidationsmitteln aus der Gruppe der Nitrate enthalten.

25 2. Treibmittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R_1 und R_2 oder R_3 gleich oder verschieden sein können, jedoch entweder R_2 oder R_3 vorliegt und Wasserstoff, Amino, Methyl, Phenyl, Nitrophenyl oder Aminophenyl

oder

30

R_1 Amino, Hydroxy oder Carboxyl und R_2 oder R_3 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet.

3. Treibmittel gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Derivate des Tetrazols 5-Aminotetrazol, Kalium-5-aminotetrazolat und/oder Bis(aminoguanidin)azotetrazol,

35

als Cyansäurederivate Natriumcyanat, Cyanursäure, 1-Cyanguanidin, und/oder Dinatriumcyanamid,

als Triazinderivate 1,3,5-Triazin, Cyanursäureester und/oder Cyanursäureamid (Melamin)

40 und/oder als Harnstoffderivate Biuret, Guanidin, Nitroguanidin, Guanidinnitrat, Aminoguanidin, Aminoguanidinnitrat, Aminoguanidinhydrogencarbonat, Azodicarbonsäurediamid, Dicyandiamidinnitrat, Dicyandiamidsulfat, Tetrazen und/oder Semicarbazidnitrat enthalten sind.

45 4. Treibmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß Nitrate von Ammonium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium oder Eisen, vorzugsweise Natriumnitrat und/oder Peroxide von Zink, Calcium, Strontium oder Magnesium, vorzugsweise Zinkperoxid als Oxidationsmittel enthalten sind.

5. Treibmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis von stickstoffhaltiger Verbindung/Oxidationsmittel im Bereich von 1:1 bis 20 liegt.

6. Treibmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis von stickstoffhaltiger Verbindung zu Zinkperoxid im Bereich von 1:2 bis 5,5, von stickstoffhaltiger Verbindung zu Calciumperoxid im Bereich 1:3 liegt.

55

7. Treibmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als weitere Zusätze Kühlmittel, Reduktionsmittel und Katalysatoren enthalten sind.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 0353

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-2 063 586 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) * Ansprüche; Beispiel 7 *	1,9,13	C06D5/06 C06B43/00
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 084, no. 18, 3. Mai 1976, Columbus, Ohio, US; abstract no. 124138e, H. SHIMIZU ET AL. 'Gas-forming compositions' Seite 138 ; * Zusammenfassung * & JP-A-75 118 979 (NIPPON OILS AND FATS CO., LTD.)	1,9,10, 13	
A	DE-C-3 933 554 (BAYERN-CHEMIE GESELLSCHAFT FÜR FLUGCHEMISCHE ANTRIEBE MBH) * Ansprüche *	9-11	
X	US-A-4 386 979 (C.H. JACKSON, JR.) * Spalte 2, Zeile 39 - Spalte 60; Ansprüche * * Spalte 4, Zeile 48 - Zeile 61 * * Spalte 6, Zeile 8 - Zeile 16 *	1,7,9, 10,13	
P,X	EP-A-0 482 852 (AUTOMOTIVE SYSTEMS LABORATORY INC.) * Ansprüche; Beispiel 5 *	1-4,7, 9-11,13	C06D C06B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemerk DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05 OKTOBER 1992	
		Prüfer SCHUT R.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument Δ : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

8. Treibmittel nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß Ferrocen als Katalysator enthalten ist.
9. Verfahren zur Herstellung eines Treibmittels für Gasgeneratoren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das oder die Tetrazolderivat(e) und/oder das oder die Verbindungen aus den Gruppen A), B) und/oder C) mit dem oder den Oxidationsmittel(n) und gegebenenfalls mit weiteren Zusätzen vermischt und das Gemisch homogenisiert.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Treibmittel, falls erforderlich, unter Einsatz von Preßhilfen wie Graphit, Molybdänsulfid, Teflon, Talkum, Zinkstearat oder Bornitrid verpreßt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Preßlinge beschichtet.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zur Steuerung der Abbrandgeschwindigkeit eine definierte Porosität der Preßlinge erzeugt.
13. Lebensrettungssystem, enthaltend ein Treibmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.